

ОБРАЗОВАНИЕ ФЛЮОРИТА В УСТЬИЦАХ ЛИСТЬЕВ *POPULUS BALSAMIFERA L.* В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБРОСОВ НОВОКУЗНЕЦКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Дорохова Л.А., Ильенко С.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск,
dorohova_l.a@mail.ru, ilenokss@tpu.ru

Проблема загрязнения атмосферного воздуха в промышленных городах является одной из наиболее актуальных. Существенный вклад в загрязнение окружающей среды вносит цветная металлургия, в частности алюминиевая промышленность, предприятия которой в силу технологической специфики выбрасывают в атмосферный воздух в значительном количестве фтористые и другие опасные для здоровья соединения [Сирина, 2008].

Экологическая обстановка в г. Новокузнецке оценивается как напряженная [Доклад..., 2015]. В 2013-2014 годах Новокузнецк входил в перечень городов России с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха по таким показателям как сажа, взвешенные вещества, диоксид азота, оксид углерода, формальдегид, бенз(а)пирен и фторид водорода [Государственный доклад..., 2015]. Источником эмиссии последнего компонента является алюминиевое производство.

Новокузнецкий алюминиевый завод (НКАЗ) ОАО «РУСАЛ Новокузнецк» – старейшее в Сибири предприятие алюминиевой промышленности, запущено в 1943 году. Он производит по технологии электролиза Содерберга первичный алюминий и алюминиевые сплавы, используемые в авиационной, автомобильной, строительной и электротехнической промышленности. Производственный комплекс завода включает: 3 серии электролиза, литейное отделение и участок производства анодной массы.

Электролизеры с самообжигающимся анодом создают проблемы с вредными газообразными выбросами HF, образующимися в результате реакции между водой и флюсом (NaAlF_4) или электролитом. Источниками выбросов фтористых соединений в корпусе электролиза являются: обработка электролизеров, открытый электролит, незакрытое укрытие электролизеров, вентиляция, подача глинозема, транспортировка анодных огарков и др. Экологической проблемой данного производства остается также отработанная футеровка, содержащая фтористые вещества [Ойя, 2011].

Цель работы состояла в исследовании с использованием методов сканирующей электронной микроскопии фторсодержащих минералов на поверхности

листьев тополя, отобранных в зоне влияния алюминиевых заводов, в частности НКАЗа, для оценки воздействия фтористых выбросов на окружающую среду.

Объектом исследования служили листья тополя бальзамического (*Populus Balsamifera L.*) повсеместно используемого в озеленительных насаждениях в селитебных и промышленных зонах городов умеренного пояса. Листья тополя – эффективный фильтр приземного атмосферного воздуха. Благодаря большой площади листовой поверхности, особому морфологическому и анатомическому строению, листья тополя являются, по сути, природным сезонным биогеохимическим планшетом накопителем атмосферных взвешенных микрочастиц и аэрозолей.

В первой декаде сентября 2015 года на территории г. Новокузнецка по равномерной сети 2×2 км отобраны 45, в зоне влияния НКАЗа – 5 проб листьев тополя. Листья отбирали методом средней пробы с примерно одновозрастных деревьев на высоте 1,5 – 2 м от поверхности земли [Методические рекомендации..., 1981]. Пробы высушивали в крафт пакетах «Стерит» при комнатной температуре. Листья не промывали водой, чтобы сохранить информацию о пылеаэрозольной составляющей пробы.

Для электронно-микроскопических исследований брали средний по размерам и форме сухой лист тополя из пробы, отобранной вблизи промышленной зоны НКАЗа (ул. Обнорского, 170). Скальпелем вырезали прямоугольный фрагмент листовой пластики размером 5×8 мм между главной и четвертой от основания жилкой второго порядка. Инструмент предварительно протирали спиртом. Далее образец адаксиальной стороной вверх закрепляли на предметном столике с помощью углеродной клейкой ленты.

Изучение листьев тополя проводили в Международном научно-образовательном центре «Урановая геология» в Инженерной школе природных ресурсов ТПУ на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 4010. Образец исследовали при низком вакууме в режиме обратно-рассеянных электронов и рентгеноспектральным анализом отдельных минеральных фаз, как в точке, так и способом картирования элементного состава поверхности.

Таблица. Элементный состав фторида кальция и матрицы в устьичной щели листа тополя бальзамического по данным рентгеноспектрального анализа

	O	F	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
Масс. %	25,7	20,8	1,1	2,4	7,6	0,7	1,8	2,2	22,2
Нормирован. масс. %	30,4	24,6	1,3	2,9	9,0	0,8	2,2	2,6	26,3
Ошибка масс. % (1 Sigma)	4,6	3,8	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,7
Нормирован. атом. %	42,3	28,8	1,2	2,4	7,1	0,6	1,5	1,5	14,6

В результате исследования в устьицах образца листа тополя обнаружена минеральная фаза фторида кальция (рисунок), по составу близкая к флюориту (таблица).

Вероятный механизм образования фторида кальция в устьицах листа тополя следующий: газообразный фторид водорода из атмосферы в виде аэрозоля осаждается и накапливается на поверхности листовой пластины. Далее при контакте его с водой (атмосферные осадки, туман, роса) образуется разбавленная фтороводородная кислота, которая в свою очередь при взаимодействии с катионами кальция в

присутствии углекислого газа и воды в устьице образует слабо растворимый фторид кальция. Поскольку устьица играют основную роль в газообмене между внешней и внутренней средами листа, постольку именно здесь на пути HF возникает биогеохимический кальциевый барьер, уменьшая проникновение фторида водорода в цитоплазму и жизненно важные органоиды клеток листа.

Таким образом, обнаружен кальциевый барьер в устьичном аппарате листа тополя, благодаря которому катионы кальция при взаимодействии с фтороводородной кислотой образуют минерал флюорит.

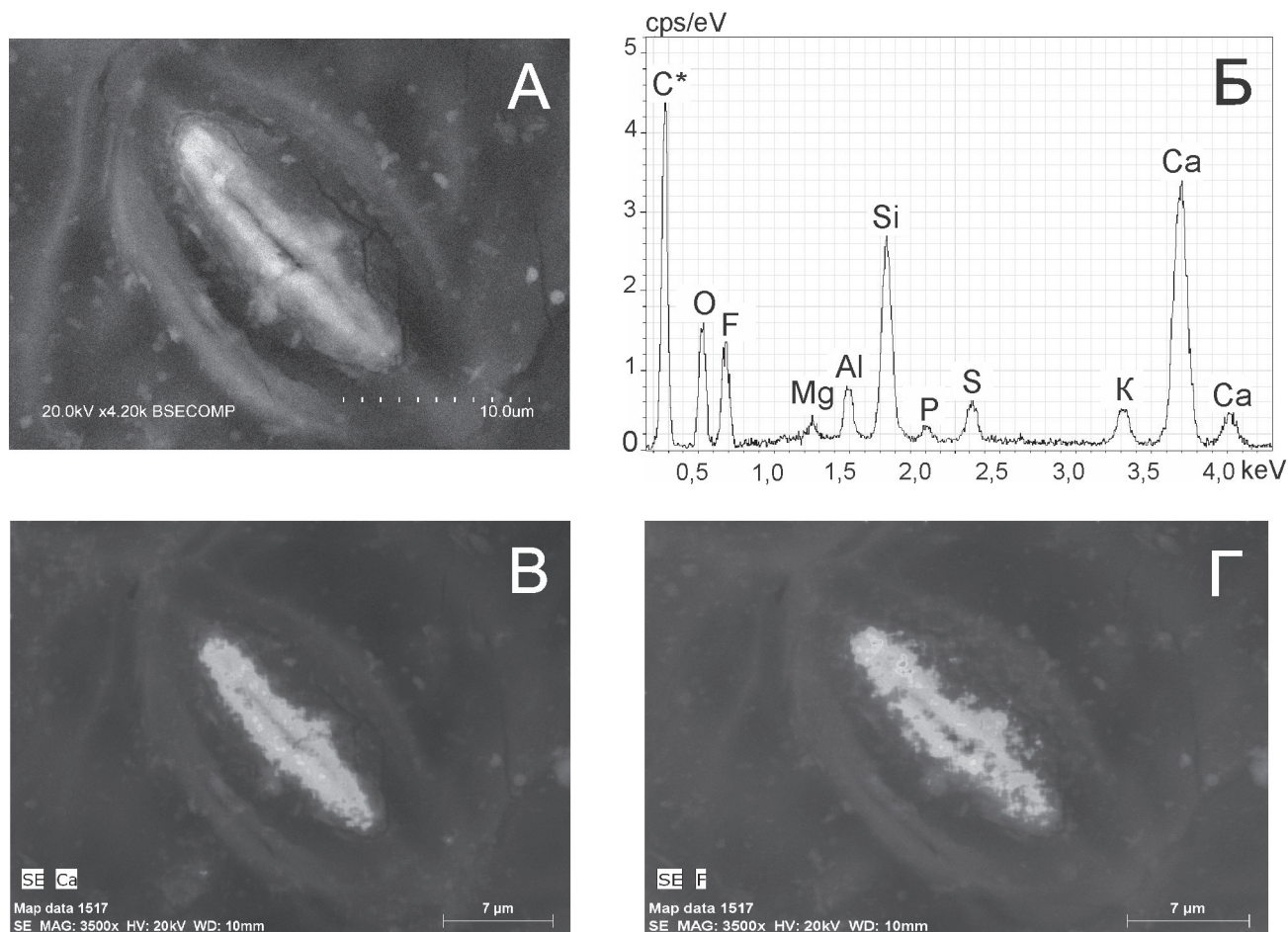


Рисунок. Новообразованный минерал флюорита в устьичной щели на адаксиальной стороне листа тополя бальзамического в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода:

А – общий вид устьица в режиме обратно-рассеянных электронов, Б – энергодисперсионный спектр CaF₂ (C, O, Mg, Al, Si, P, S, K – матричные и примесные элементы), В – распределение кальция по поверхности в режиме картирования, Г – то же – фтора

Соединение элементов из разных источников происходит в водном растворе, в котором, как известно, химические элементы активны. Однако барьерный механизм аккумуляции и распределения соединений фтора в листьях до конца еще не изучен. Но уже сейчас можно говорить еще об одной важной средоочищающей функции листьев тополя для экологии городов, в которых имеется алюминиевое производство.

Авторы выражают благодарность научным руководителям доктору геол.-минерал. наук, профессору Л.П. Рихванову и кандидату геол.-минерал. наук, доценту Д.В. Юсупову за научное сопровождение исследования и за содействие в полевых работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 г.». М.: МПР РФ, 2015. 473 с.
2. Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2014 год / Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка. Новокузнецк, 2015. 87 с.
3. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / под ред. Н.Г. Зырина, С.Г. Малахова. М.: Гидрометеиздат, 1981. 108 с.
4. Ойя Г.А., Хеллебо Л. Охрана здоровья, внешняя и внутренняя окружающая среда и техника безопасности // Третий международный конгресс «Цветные металлы – 2011» (7–9 сентября, г. Красноярск): Раздел 3 – Получение алюминия. Красноярск, 2011. С. 168-177.
5. Сирина Н.В. Оценка воздействия на атмосферный воздух предприятий алюминиевой промышленности // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Науки о Земле», 2008. Т. 1, № 1. С. 181-188.